

Rec'd PCT 00 07 JUL 2005

**Full density polyethylene high-efficiency catalyst by using gas phase method**

**Patent number:** CN1104220  
**Publication date:** 1995-06-28  
**Inventor:** MINGWEI XIAO (CN); XIAOFENG YE (CN)  
**Applicant:** SHANGHAI CHEMICAL TECH ACADEMY (CN)  
**Classification:**  
- **international:** C08F110/02; C08F4/645; C08F2/34  
- **europaen:**  
**Application number:** CN19930112345 19930212  
**Priority number(s):** CN19930112345 19930212

**Report a data error here****Abstract of CN1104220**

The present invention relates to a preparation method of high-effective catalyst used for preparation of fully density polyethylene by using gas-phase method. The magnesium alkyl halide obtained from reaction of magnesium dust and halogen hydrocarbon is used, and further is reacted with halogen hydrocarbon in the presence of electron donor to produce the complex type halogen magnesium carrier  $(RMgX)_p(MgX_2)_4(ED)_5$  with reducing power, and then the above-mentioned is made into the invented catalyst by using impregnation. Said catalyst features simple preparation process, stable reaction used in the course of gas-phase homopoly-merization or copolymerization of olefins, exothermic uniformity, not easy to cake, high catalyst activity, sensitive hydrogen regulation and strong copolymerizing property.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93112345.3

[43]公开日 1995年6月28日

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C08F110/02

[22]申请日 93.2.12

[71]申请人 化学工业部上海化工研究院

地址 200062上海市云岭东路30号

共同申请人 叶晓峰

[72]发明人 肖明威 叶晓峰

[74]专利代理机构 上海化工专利事务所

代理人 高式群

C08F 4/645 C08F 2/34

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 气相法全密度聚乙烯高效催化剂

[57]摘要

一种用于气相法全密度聚乙烯的高效催化剂的制备方法,是采用镁粉和卤代烷烃反应所得的烷基卤化镁,在给电子体存在下进一步与卤代烷烃反应,生成具有还原能力的络合型卤代镁载体  $(RMgX)_p(MgX_2)_q(ED)_s$ ,再用浸渍的方法制得催化剂。该催化剂具有制备过程简单,在用于烯烃的气相均聚或共聚过程中反应平稳、放热均匀、不易结块、催化剂活性高、氢调敏感、共聚性能强的特点,能得到好的聚乙烯颗粒形态产品,聚合物颗粒均匀,无小于200目的粉料产生,具有工业化生产的价值。

1. 一种能用于烯烃均聚或共聚的固体催化剂制备方法, 包括过渡金属活性组分载在氯化镁载体上, 其特征是:

① 镁粉与卤代烷在 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 时引发反应制得烷基卤化镁 $\text{RMgX}$ ,  $\text{R}$  是含有  $3 \sim 12$  个碳原子的烷基基团、 $\text{X}$  是卤素,

② 烷基卤化镁在给电子体 $\text{ED}$ 存在下, 在 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 时进一步与卤代烷反应生成具有还原能力的络合型卤化镁球形颗粒载体  $(\text{RMgX})_p (\text{MgX}_2)_q (\text{ED})_s$ , 其中  $p:q:s=0.01 \sim 1:1:0.01 \sim 2.0$ ,  $\text{ED}$ 是给电子体, 至少含有一个氧原子和/或一个氮原子的有机化合物, 可以是含有  $3 \sim 8$  个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇,

③ 在给电子体存在下, 在络合型卤化镁载体上加入卤代烷基铝 $\text{R}'_n\text{AlX}_{3-n}$ 或烷基锌 $\text{R}'_2\text{Zn}$ , 温度是 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ , 式中 $\text{R}'$  是含有 $2 \sim 8$ 个碳原子的烷基基团,  $n$  是  $1 \sim 3$ , 给电子体至少含有一个氧、硫、氮、磷原子的有机化合物, 可以是醚、酯、胺、醇、硫醚、砜、亚砜、叔磷,

④ 在液态烃介质中, 采用浸渍方法在 $10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 时, 把一种或多种 $\text{IV}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{VI}$ 族过渡金属卤化物负载在络合型卤化镁载体上, 浸渍后所得的固体中过渡金属/ $\text{Mg}=0.1 \sim 1$ 克原子、 $\text{Al}/\text{过渡金属}=0.1 \sim 20$ 克原子或 $\text{Zn}/\text{过渡金属}=0.1 \sim 20$ 克原子。

2. 据权利要求1所述的烯烃聚合的催化剂制备方法, 其特征是:  $\text{RMgX}$ 中,  $\text{R}$  最佳是  $3 \sim 6$  个碳原子的烷基基团、

X 最佳是氯。

3、据权利要求1、2所述的烯烃聚合的催化剂制备方法，其特征是  $(RMgCl)_p (MgCl_2)_q (ED)_s$  中的  $p:q:s$  最佳配比是  $0.05 \sim 0.3:1:0.05 \sim 1.0$ 。

4、据权利要求1所述的烯烃聚合的催化剂制备方法，其特征是：IV、V、VI族过渡金属卤化物是  $VX_a$ 、 $VOX_{a-2}$ 、 $Ti(OR'')_m Cl_{4-m}$ ，式中  $R''$  是3~4个碳原子的烷基基团， $m=1 \sim 4$ 、 $a=4$ 或5。

5、据权利要求1、2、4所述的烯烃聚合的催化剂制备方法，其特征是： $Al/Ti$ 或 $Zn/Ti$ 的最佳原子配比是  $0.5 \sim 5$ 。

6、据权利要求1所述的烯烃聚合的催化剂制备方法，其特征是：最佳的浸渍温度是  $30 \sim 80^\circ C$ 。

7、据权利要求1、2、4、6所述的烯烃聚合的催化剂制备方法，其特征是：浸渍后所得的固体中，最佳的  $Ti/Mg=0.15 \sim 0.6$  克原子。

## 气相法全密度聚乙烯高效催化剂

本发明涉及一种能适用于低压气相及淤浆聚合过程的聚烯烃高效固体催化剂，以及制备这种催化剂的方法。此催化剂特别适用于气相法乙烯均聚或共聚。

众所周知，烯烃聚合用的齐格勒—纳塔型催化剂包括一种过渡金属的化合物（如四氯化钛）和镁的化合物（如氯化镁），在助催化剂有机金属化合物三乙基铝存在下，可以进行 $\alpha$ -1-烯烃的聚合。

美国专利 4438019 中介绍，将镁粉、四氯化钛、钛酸丙酯和氯代丁烷反应制得用于烯烃聚合的催化剂，虽然此催化剂的初活性高，但聚合过程往往会引起过热点，使聚乙烯熔融结块，或者造成催化剂颗粒粉碎。为了解决此问题，美国专利 4894424 中介绍，在催化剂制备过程中加入适量水份，使催化剂适当钝化，以降低聚合反应的初始速率，防止热点产生及块状聚乙烯的产生，达到聚合反应操作稳定的目的。此类催化剂制备过程较复杂，一方面制得了活性高的催化剂，一方面又要用水来破坏一部分活性。为此欧洲专利 376559 中，在原料气中不断加入微量钝化剂如氧等，以限制过高的催化剂反应活性，但由于钝化剂所需量极少，而且加入量随时间而变化，所以很难进行检测和控制。中国专利 87100304 中，由于用上述催化剂制备方法所得催化剂颗粒粒径分布很宽，生成的聚乙烯形态不佳，

为此需对所制得的催化剂进行淘洗，将过粗或过细的催化剂粒子除去，而淘洗过程需很长的周期，使催化剂损失很大。

在美国专利 4487346 中，是用二烷基镁为原料，与氯代丁烷反应制得球状氯化镁载体，然后再将活性组分如四氯化钛等过渡金属卤化物载在此氯化镁载体上，虽然能得到狭的颗粒度分布的氯化镁载体，但二烷基镁这种起始原料是难以制得，所以烯烃聚合的催化剂问题一直是人们渴望解决的课题。

① 本发明的目的是以镁粉为原料，生成具有还原能力的络合型卤化镁载体，再以浸渍的方法将活性组分负载在载体上制备催化剂。该催化剂具有制备过程简单、聚合反应初活性低、反应平稳、催化活性高、所得聚合物粒子形态好、无细粉的特点。解决了乙烯在气相聚合过程中操作不稳定，聚乙烯产品易结块，粉尘多的问题。

为了实现该目的，本发明是把镁粉在室温下加至含有少量卤素或烷基铝的烷烃溶剂中搅拌 1~10 小时进行镁粉活化，烷烃介质可以是含有 5~10 个碳原子的脂肪族或芳香族的碳氢化合物或其混合物，如正戊烷、异戊烷、正己烷、正辛烷、石油醚（60~80℃）、苯等。在烷烃中加的卤素可以是碘。烷基铝可以是三乙基铝、一氯二乙基铝等。

活化后的镁粉与卤代烷（RX）在 10~100℃ 时，最好是 20~80℃ 引发反应制得烷基卤化镁（RMgX），R 是含有 3~12 个碳原子的烷基基团，X 是卤素，最好是氯。卤代烷可以是氯代丙烷、氯代丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷。

卤代烷的加入以滴加形式较好，在搅拌情况下卤代烷缓慢滴加到经过活化的镁的烃类介质中。滴加时间是 0.5~10 小时，最佳的滴加时间是 1~8 小时。滴加完毕后继续反应 0.5~10 小时，最好为 1~8 小时。

在生成  $\text{RMgX}$  后，加入给电子体 ED。在给电子体存在下，在反应温度  $10\sim 100^\circ\text{C}$  时，最佳的反应温度是  $20\sim 80^\circ\text{C}$ ，进一步与卤代烷反应生成具有还原能力的络合型卤化镁载体  $(\text{RMgX})_p (\text{MgX}_2)_q (\text{ED})_s$ 。其中  $p:q:s=0.01\sim 1:1:0.01\sim 2.0$ ，ED 是给电子体，至少含有一个氧原子和 / 或一个氮原子的有机化合物，在  $25^\circ\text{C}$  下呈液态，可以是含有 3~8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇化合物。如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二乙基环己胺、N,N-二甲基苄胺、二乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、特丁醇、异丁醇等，最好的是 N,N-二甲基环己胺和四氢呋喃。卤代烷的加入仍以滴加形式为好，滴加的时间为 0.5~10 小时，最佳滴加时间为 1~8 小时。滴加完毕后继续反应 0.5~10 小时，最好为 1~8 小时。生成的载体是具有还原能力的络合型载体，其大小均匀，呈球形颗粒。所得的载体用烃类介质洗涤三次。

在给电子体存在下，在络合型卤代镁反应液中加入卤代烷基铝  $\text{R}'_n\text{AlX}_{3-n}$  或烷基锌  $\text{R}'_2\text{Zn}$ ，与载体中的  $\text{RMgCl}$  一起还原后面加入的最高价态过渡金属化合物为低价态的化合物。反应温度是  $10\sim 100^\circ\text{C}$ ，最好是  $20\sim 80^\circ\text{C}$ 。R' 是含有 2~8 个碳原子的烷基基团，n 是 1~3。给电子体至少含有一个氧、硫、氮、磷原子的有机化合物，可以是醚、

酯、胺、醇、硫醚、砜、亚砜、叔膦等。烷基铝可以是三乙基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、倍半、三异丁基铝、三正辛基铝等。烷基锌可以是二乙基锌等。使用量为给电子体 / 过渡金属 =  $0.1 \sim 10$  克分子,  $Al / 过渡金属 = 0.1 \sim 20$  克原子、 $Zn / 过渡金属 = 0.1 \sim 20$  克原子。

然后在液态烃介质中用浸渍方法将一种或多种IV、V、VI族过渡金属卤化物负载在具有还原能力的络合型卤化镁载体上, 浸渍温度是 $10 \sim 130^{\circ}C$ , 最佳的浸渍温度是 $20 \sim 80^{\circ}C$ 。浸渍后所得的固体中,  $过渡金属 / Mg = 0.1 \sim 1$  克原子。所述的IV、V、VI族过渡金属卤化物是含有钛或钒的卤化物。含钛卤化物是 $Ti (OR'')_m Cl_{4-m}$ , 式中 $R''$ 是含有 $3 \sim 4$ 个碳原子的烷基基团,  $m = 0 \sim 4$ , 如四氯化钛、钛酸正丙酯、钛酸正丁酯、甲氧基三氯化钛、二丁氧基二氯化钛、丁氧基三氯化钛等。含钒卤化物是 $VX_a$ 、 $VOX_{a-2}$ , 式中 $X$ 是卤素、 $a = 4 \sim 5$ , 如四氯化钒、五氯化钒、三氯氧钒等。

过渡金属卤化物加入形式以滴加为最佳, 首先将过渡金属卤化物与含有 $5 \sim 10$ 个碳原子的脂肪族或芳香族的碳氢化合物如异戊烷、正己烷等相混合, 然后在浸渍温度下, 一面搅拌一面缓慢滴加到含有载体、有机金属化合物、给电子体、烃类介质的反应液中。滴加时间为 $0.5 \sim 10$ 小时, 滴加完毕后继续搅拌 $0.5 \sim 10$ 小时, 最佳的浸渍时间是 $2 \sim 8$ 小时, 使过渡金属卤化物能牢固地负载在具有还原能力的载体络合物上。

最后所得到的固体催化剂, 用含有 $5 \sim 10$ 个碳原子的



脂肪族或芳香族的碳氢化合物如异戊烷、正己烷、庚烷等液态烃洗涤三次，就制得适用于烯烃聚合的高活性催化剂。这种催化剂不需用水处理或在聚合过程中加活性钝化剂，就具有初活性低，聚合温度易控制，反应平稳，无结块现象。由于聚合反应时温度均匀，不会使温度剧烈升高，催化剂颗粒不会因过热而引起粉碎，从而产生大量细粉，所以本发明催化剂用于烯烃聚合时无 200目以下的细粉聚合物产生。

在本发明的气相法全密度聚烯烃高效催化剂制备方法中，烷基卤化镁 $\text{RMgX}$ 中，最佳的 R 是 3~6 个碳原子的烷基基团，如氯代丁烷、氯代异丁烷。络合型卤化镁载体  $(\text{RMgX})_p (\text{MgX}_2)_q (\text{ED})_s$  中， $p:q:s$  的最佳配比是  $0.05 \sim 0.3:1:0.05 \sim 1.0$ 。最佳的  $\text{Al/Ti}$  或  $\text{Zn/Ti}$  的克原子比是  $0.5 \sim 5$ 。最佳的  $\text{Ti/Mg}$  克原子比是  $0.15 \sim 0.6$ 。

使用本发明制得的烯烃聚合用高效催化剂其组成范围是：

$\text{Ti}^{3+}$	0.8~1.0克原子
$\text{Ti}_{\text{总}}$	1克原子
Mg	2.0~5.0克原子
Cl	7.0~14.0克原子

由于本发明的催化剂是在具有一定颗粒度的、具有还原能力的氯化镁络合载体上负载 Ti、V 化合物而制得，所以催化剂的颗粒度也分布窄，这就避免了催化剂的淘洗工艺，简化了催化剂制备过程，而且又能得到好的聚乙烯颗粒形态。

按本发明方法制得的固体催化剂，可以选用一种或多种有机金属化合物如有机锌、有机镁、有机铝化合物作为助催化剂。在助催化剂存在下直接用于烯烃的聚合或共聚反应中，助催化剂可以是二乙基锌、二乙基镁、三甲基铝、三乙基铝、三己基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝、二氯乙基铝等。助催化剂的使用量为助催化剂中金属/过渡金属=1~100，最好是2~50。

本发明的固体催化剂可以直接用于烯烃聚合或共聚，也可以先经过予聚合得到予聚体催化剂，再用于聚合反应。予聚合的效果更好，以便使催化剂的颗粒形态更适应于气相流化床聚合时的加料及反应过程。予聚合反应可以在惰性液体介质中进行或在干燥状态下进行。温度为0~100℃，以10~90℃为更佳，总压为0.1~0.5MPa。予聚合反应是在上述助催化剂存在下进行，通常得到5~200克予聚体/克催化剂，最好是10~100克予聚体/克催化剂。

通常所使用的共聚单体是含有3~8个碳原子的脂肪族 $\alpha$ -烯烃，合适的 $\alpha$ -烯烃有丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、庚烯-1和辛烯-1，最好的 $\alpha$ -烯烃是丙烯、丁烯-1、己烯-1和4-甲基戊烯-1。在乙烯聚合中共聚单体的使用量为总气体量的0.5~50%之间可调，从而得到各种密度的聚乙烯。本发明的催化剂可以制得密度为0.91~0.96克/厘米<sup>3</sup>的高、中、低密度聚乙烯产品。

为了调节聚合物的熔融指数，通常可以使用链转移剂，最常用的是氢气，所使用的氢气量可在总气体量的0.5~

80%之间可调，从而得到各种熔融指数的聚乙烯。

使用本发明催化剂聚合活性高，催化剂活性为3000~10000克聚乙烯/克催化剂，聚合反应平稳，放热均匀，氢调敏感，共聚性能好，聚合物不易结块，所得的聚合物颗粒均匀，无细粉产生，没有小于200目的粉料，堆积密度高，具有工业化生产的价值。

下面以实施例举例说明本发明，但并不意味着限制本发明。

### 实施例1：

#### ①催化剂制备

在一个带有搅拌器、冷凝器、滴液器及加热装置的500毫升圆底玻璃反应器中加入360毫升正己烷、0.5克碘、6.5克镁粉，然后在室温下搅拌2小时活化镁粉。

在60℃下将34毫升氯代正丁烷缓慢滴加到反应器中，滴加完毕后加入20毫升四氢呋喃。降温到40℃，然后再滴加16毫升氯代正丁烷，滴加完毕后在40℃下恒温反应8小时，得到的  $(\text{BuMgCl})_{0.15} (\text{MgCl}_2)_1 (\text{ED})_{0.9}$  催化剂载体用正己烷洗涤三次。

在反应器内加入17.5毫升四氢呋喃、15毫升三乙基铝。将溶于100毫升正己烷中的12克四氯化钛及4克钛酸正丁酯的混合物在30℃下缓慢滴加到反应器中，然后在30℃下反应3小时。冷却后用正己烷将所制得的催化剂洗涤三次，分析所得到的催化剂己烷淤浆液，其中含三价钛170毫摩尔/升、总钛量170毫摩尔/升、镁含量568.7毫摩尔/升、氯含量1642毫摩尔/升、 $\text{Mg}/\text{Ti}=3.35$ 克原子、 $\text{Cl}/$

Ti = 9.66克原子.

## ② 予聚合

在一个带有搅拌器的氮气保护下的不锈钢反应器中加入 600毫升正己烷、0.5毫升三乙基铝及 7毫升上述制备的催化剂。然后加入0.05MPa 氮气、0.1MPa氢气及0.15MPa 乙烯。在85℃聚合反应 4小时，将得到的予聚物在真空下加热干燥，制得予聚体催化剂45克。

## ③ 与丁烯-1 共聚反应

采用 $\phi 100$  毫米气相流化床反应器，循环气体组成为 乙烯0.45MPa、氢气0.45MPa、丁烯-1 0.28MPa，反应器内先加入 100克基料，将上述制得的予聚体催化剂 4克加入到反应器中，再加入载有三乙基铝的聚乙烯 9克进行共聚反应，聚合温度为90℃，聚合时间为 4小时，共聚反应结束后得到 340克共聚物。得到的结果为：催化剂活性 5000克聚乙烯/克催化剂、MI 11.3克/10分钟、密度 0.92克/毫升、堆积密度0.36克/毫升，产品不结块，小于 120目以下的细粉含量 $\leq 0.2\%$ ，无 200目以下的细粉。

## 实施例 2：

### ① 催化剂制备

在一个带有搅拌器、冷凝器、液体滴加器及加热装置的 500毫升圆底玻璃反应器中加入 300毫升正己烷、0.5克碘及6.03克镁粉，在室温下搅拌 2小时活化镁粉。

在50℃下将 25.89毫升氯代正丁烷缓慢加入到反应器中，滴加完毕后反应1小时，再加入14毫升N,N二甲基环己胺，然后再滴加16毫升氯代正丁烷。滴加完毕后在30℃反

应 8 小时，得到具有还原能力的  $(BuMgCl)_{0.26} (MgCl_2)_1 (ED)_{0.2}$  催化剂载体用正己烷洗涤三次。

在  $30^{\circ}\text{C}$  下，在上述反应器内加入 3 毫升 N, N 二甲基环己胺、9 毫升三乙基铝，将溶于 100ml 正己烷中的 11.96 克四氯化钛滴加到反应器中，滴加完毕后在  $30^{\circ}\text{C}$  反应 8 小时。冷却后用正己烷将所制得的催化剂洗涤三次，分析催化剂组成为：三价钛 152 毫摩尔 / 升、总钛量 154 毫摩尔 / 升、镁含量 563.8 毫摩尔 / 升、氯含量 1603.4 毫摩尔 / 升、镁 / 钛 = 3.66 克原子、氯 / 钛 = 10.41 克原子。

### ② 予聚合

在带有搅拌的不锈钢反应釜中，在氮气保护下加入 600 毫升正己烷、0.5 毫升三乙基铝及 7 毫升上述催化剂。然后加入 0.05MPa 氮气、0.1MPa 氢气及 0.15MPa 乙烯。在  $85^{\circ}\text{C}$  下聚合反应 4 小时，取出聚合产品，干燥后得到予聚体催化剂 50 克。

### ③ 与丁烯 - 1 气相共聚反应

采用  $\phi 100$  毫米的气相流化床反应器进行乙烯与丁烯 - 1 的共聚，循环气组成为乙烯 0.45MPa、氢气 0.45MPa、丁烯 - 1 0.28MPa，将 4.12 克上述予聚体催化剂加入到流化床反应器内， $90^{\circ}\text{C}$  下共聚反应 4 小时，得到 320 克共聚物。得到的结果为：催化剂活性 5500 克聚乙烯 / 克催化剂、MI 9.8 克 / 10 分钟、密度 0.918 克 / 毫升、堆积密度 0.39 克 / 毫升。

产品不结块，无细粉。

实施例 3：

### ① 催化剂制备

按实施例1完全相同的方法得到具有还原能力的络合型载体  $(\text{BuMgCl})_{0.15} (\text{MgCl}_2)_1 (\text{ED})_{0.9}$ 。

在反应器内加入 4毫升四氢呋喃和 6.5毫升二乙基锌，将溶于 100毫升正己烷中的12克四氯化钛在50℃下缓慢加入到反应器中，滴加完毕后继续反应 3小时。冷却后用正己烷洗涤催化剂三次，分析所得到的催化剂正己烷淤浆液中含三价钛 156.4毫摩尔/升、总钛量 160毫摩尔/升、氯含量1503.8毫摩尔/升、镁含量 537毫摩尔/升、镁/钛=3.36克原子、氯/钛=9.40克原子。

### ② 予聚合

按实施例1相同的方法进行予聚合得到干燥的予聚体催化剂44克。

### ③ 乙烯聚合

Φ100 毫米气相流化床反应器内进行乙烯的聚合反应，加入上述制得的予聚体催化剂 4.1克。循环气组成为乙烯 0.45MPa、氢气0.65MPa、反应温度为 100℃、聚合时间 4小时。反应结束后得到 369克聚乙烯产品，其结果为：催化剂活性5400克聚乙烯/克催化剂、MI 10.76克/10分钟、密度 0.962克/毫升、堆积密度0.45克/毫升。

### 实施例4：

#### ① 催化剂制备

按实施例1完全相同的方法得到具有还原能力的络合型载体  $(\text{BuMgCl})_{0.15} (\text{MgCl}_2)_1 (\text{ED})_{0.9}$ 。

在反应器内加入N,N二甲基甲酰胺9.2毫升、14毫升三

乙基铝，在45℃下将溶于100毫升正己烷中的4克四氯化钛及4.34克钛酸正丁酯缓慢滴加到反应器中，滴加后继续搅拌反应4小时，冷却后用正己烷洗涤催化剂三次。分析所得到的催化剂正己烷淤浆液中含三价钛165.6毫摩尔/升、总钛166毫摩尔/升、镁546.7毫摩尔/升、氯1484.7毫摩尔/升、镁/钛=3.29克原子、氯/钛=8.94毫摩尔/升。

## ② 聚合反应

采用Φ100毫米气相流化床反应器，循环气体组成为乙烯0.5MPa、氢气0.4MPa、丁烯-1 0.3MPa。反应器内先加入100克基料，将上述制得的催化剂淤浆液0.2毫升负载于20克聚乙烯上，然后加入到反应器中，再加入载有三乙基铝的聚乙烯10克进行共聚反应。反应温度为90℃、时间为4小时。共聚反应结束后得到聚乙烯共聚产物298克，得到的结果为：催化剂活性6000克聚乙烯/克催化剂，MI 10.9克/10分钟，密度0.919克/毫升，堆积密度0.37克/毫升，聚合反应操作稳定，产品不结块，小于120目以下的细粉含量<0.2%，无200目以下的细粉。

## 实施例5：

### ① 催化剂制备

在一个带有搅拌器、冷凝器、滴液器及加热装置的500毫升圆底玻璃反应器中加入360毫升正己烷、0.51克碘、6.3克镁粉，然后在室温下搅拌2小时活化镁粉。

在60℃下将23毫升氯代正丁烷缓慢加入到反应器中，滴加完毕后，再加入27毫升N,N-二甲基甲酰胺。降温至45℃，

然后再滴加20毫升氯代正丁烷。滴加完毕后，在45℃下恒温 8小时，得到  $(\text{BuMgCl})_{0.85}(\text{MgCl}_2)_1(\text{ED})_{1.3}$  催化剂载体用正己烷洗涤三次。

在反应器内加入 4.5毫升四氢呋喃、14.5毫升三乙基铝。将溶于 100毫升正己烷中的12.4克四氯化钛及4.26克钛酸正丁酯的混合物在30℃下缓慢滴加到反应器中，然后在30℃下反应 4小时。冷却后用正己烷将所制得的催化剂洗涤三次，分析所得到的催化剂己烷淤浆液，其中含三价钛 172毫摩尔/升，总钛量 172毫摩尔/升，镁含量573.1毫摩尔/升，氯含量1221毫摩尔/升， $\text{Mg}/\text{Ti}=3.33$ 克原子， $\text{Cl}/\text{Ti}=7.10$ 克原子。

### ② 予聚合

在一个带有搅拌器的氮气保护下的不锈钢反应器中加入 600毫升正己烷、0.5毫升三乙基铝及 7毫升上述制备的催化剂。然后加入0.05MPa 氮气、0.1MPa 氢气及0.15 MPa 乙烯。在85℃下聚合反应 5小时，将得到的予聚物在真空下加热干燥，得到41克予聚体催化剂。

### ③ 与丁烯-1 共聚反应

采用 $\phi 100$  毫米的气相流化床反应器，循环气体组成为乙烯0.45MPa、氢气0.45MPa、丁烯-1 0.28MPa。反应器内先加入 100克基料，将上述制得的予聚体 4克加入到反应器中，再加入载有三乙基铝的聚乙烯 8.5克进行共聚反应。聚合温度为90℃，聚合时间为 4小时。共聚结束后得到 220克共聚物。得到的结果为：催化剂活性3080克聚乙烯/克催化剂，MI 7.1克/10分钟，密度 0.924克/毫升，堆积密度0.32克/毫升，产品不结块，无细粉。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**